

Академик АН ГрузССР Э. Л. АНДРОНИКАШВИЛИ, Г. М. МРЕВЛИШВИЛИ,
Г. Ш. ДЖАПАРИДЗЕ, В. М. СОХАДЗЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ БЕЛКА СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ КОЛЛАГЕНА В СПИРАЛЬНОМ И КЛУБКОВОМ СОСТОЯНИЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 4—300° К

В настоящей работе приводятся данные о тепловых свойствах белка соединительной ткани коллагена в спиральном и клубковом состояниях в интервале температур 4—300° К. Отметим, что эксперименты по изучению разностей термодинамических величин для коллагена в спиральном и клубковом состояниях при низких температурах проводились как для дегидратированного, так и для гидратированного белка. В опытах использовали обессоленные препараты кислотно-экстрагированного коллагена

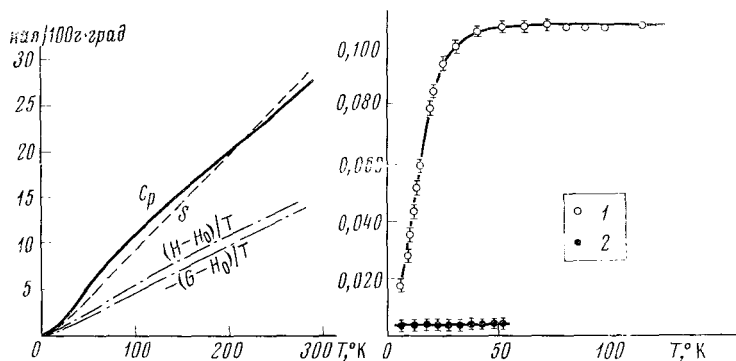


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости термодинамических величин для нативного дегидратированного коллагена

Рис. 2. Степенная зависимость теплоемкости нативного дегидратированного коллагена в области низких температур. 1 — C_p/T , ккал/100 г·град²; 2 — C_p/T^2 , ккал/100 г·град³.

кожи крыс, полученные согласно методике, описанной в работе (1). Калориметрические измерения проводились на низкотемпературных калориметрических установках Института физики АН ГрузССР: адиабатном вакуумном низкотемпературном калориметре (2) и адиабатном вакуумном низкотемпературном дифференциальном калориметре (3).

1. Определены и табулированы температурные зависимости термодинамических величин (теплоемкости C_p , энтальпии $(H-H_0)/T$, энтропии S , функции свободной энергии $-(G-H_0)/T$) для нативного дегидратированного коллагена в интервале температур 4—300° К (рис. 1).

2. Построены зависимости $C_p/T^2=f(T)$ и $C_p/T=f(T)$ (рис. 2). Показано, что в интервале температур 4—50° К теплоемкость пропорциональна T^2 . При более высоких температурах $C_p \sim T$. Исходя из полученных результатов и имея в виду данные работы Лифшица (4), можно утверждать, что для коллагена в твердом состоянии, при относительно низких температурах (4—50° К) теплоемкость определяется колебаниями не

только отдельных атомных слоев или цепей, но существенным образом и взаимодействиями между отдельными полипептидными цепями белка. При температурах выше 50°K можно, по-видимому, говорить о легком скольжении между отдельными цепями, которое, сохраняя одномерность, гасит изгибные колебания и приводит к зависимости $C_p \sim T$.

3. Изучена температурная зависимость теплоемкости гидратированного коллагена ($0,35 \pm 0,02$ г H_2O на 1 г белка) в области температур $80\text{--}300^\circ\text{K}$. Обнаружено значительное отклонение хода кривой теплоемкости гидратированного белка по сравнению с дегидратированным (рис. 3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что между молекулами тройной

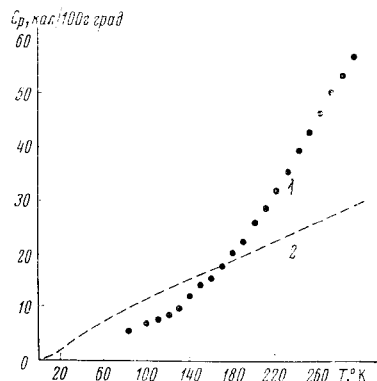


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости нативного гидратированного ($0,35 \pm 0,02$ г H_2O на 1 г белка) коллагена (1); 2 — теплоемкость дегидратированного белка

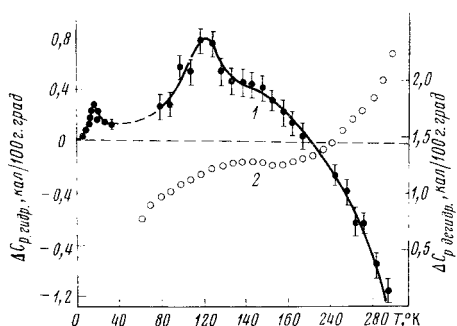


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости разности теплоемкостей между гидратированными (1) и дегидратированными (2) образцами коллагена в состоянии спирали и клубка

спирали коллагена и молекулами воды реализуются специфические взаимодействия с образованием нового состояния, резко отличающегося по своим тепловым свойствам от дегидратированного белка. Данные, полученные нами ранее с помощью метода я.м.р. ⁽⁵⁾, свидетельствуют о регулярной структуре вполне определенной части «связанной» с коллагеном воды (количественно эта фракция связанной воды составляет 0,35 г H_2O на 1 г белка).

Как видно из приведенных в настоящей работе экспериментальных результатов, охлаждение образцов вплоть до гелиевых температур не приводит к кристаллизации этой фракции воды, о чем свидетельствует отсутствие теплопоглощения в области температур $250\text{--}273^\circ\text{K}$ (см. рис. 3 и работу ⁽⁶⁾).

4. Измерена разность теплоемкостей между нативным коллагеном (молекулы находятся в спиральном состоянии) и денатурированным белком (молекулы коллагена в клубковом состоянии) в области температур $4\text{--}350^\circ\text{K}$. Обнаружены температурные области, в которых $\Delta C_p^{\text{гидр}} =$

$= C_{\text{клубок}}^{\text{гидр}} - C_{\text{спираль}}^{\text{гидр}}$ имеет особенности (при 15, 120 и 240°K) (рис. 4). Отсут-

ствие особых температурных областей для дегидратированных образцов (рис. 4) свидетельствует о том, что структура и топология цепочек гидратированной воды определяют термодинамические особенности этого белка в широком интервале температур, включая гелиевые температуры. Строгая упорядоченность воды в цепочках в случае спиральных макромолекул и отсутствие корреляций между молекулами воды для цепей в состоянии клубков ⁽⁵⁾ являются причиной возникновения температурных аномалий на зависимости $\Delta C_p = C_{\text{клубок}} - C_{\text{спираль}}$. Измеренная нами избыточная

(относительно спирального состояния) энтропия клубкообразного коллагена при наличии в системе строго определенного количества воды ($0,35 \pm 0,02$ г H_2O на 1 г белка) составляет при $298^\circ K$ $\Delta S = S_{\text{клубок}} - S_{\text{спираль}} =$
 $= \int_0^{298} \Delta C_p / T dT = 0,8 \pm 0,2$ кал/100 г $^\circ K$.

Таким образом, изучение низкотемпературной (включая гелиевые температуры) теплоемкости биполимера, находящегося в спиральном и клубкообразном состояниях, при различных относительных влажностях, позволяет выявить не только интересные особенности конформационных свойств биомакромолекул, но и учесть вклад молекул растворителя (воды) в их термодинамические характеристики.

Авторы выражают глубокую признательность акад. И. М. Лифшицу за обсуждение работы и ценные замечания.

Институт физики
 Академии наук ГрузССР
 Тбилиси

Поступило
 10 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Wood, M. K. Keesch, Biochem. J., v. 75, 588 (1960). ² Э. Л. Андроникашвили, Г. М. Мревлишвили, Г. Ш. Джапаридзе, Тр. VI Всесоюзн. конф. по калориметрии, Тбилиси, «Мецниереба», 1973, стр. 490. ³ К. А. Квავадзе, Метрология, т. 5, 38 (1973). ⁴ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, т. 22, 4, 475 (1952). ⁵ Г. М. Мревлишвили, В. А. Хуцишвили и др., ДАН, т. 215, 457 (1974). ⁶ G. Mrevlishvili, Yu. Syrnikov, Studia biophysica, Berlin, Н. 3, 155 (1974).